



⑤ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND
⑩ Übersetzung der europäischen Patentschrift



⑫ EP 0727 510 B1
⑭ DE 696 21 063 T2

DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑦ Deutsches Aktenzeichen: 696 21 063.0
⑧ Europäisches Aktenzeichen: 96 850 026.4
⑨ Europäischer Anmeldetag: 9. 2. 1996
⑩ Erstveröffentlichung durch das EPA: 21. 8. 1996
⑪ Veröffentlichungstag der Patentteilung beim EPA: 8. 5. 2002
⑫ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 27. 2. 2003

⑮ Int. Cl. 7:
C 23 C 30/00
C 23 C 16/40
C 23 C 18/56
C 23 C 28/04
B 23 B 27/14

DE 696 21 063 T2

⑬ Unionspriorität: 390506	17. 02. 1995	US
⑭ Patentinhaber: Seco Tools AB, Fagersta, SE	⑯ Erfinder: Ruppi, Sakari, S-737 45 Fagersta, SE	
⑮ Vertreter: Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183 Wiesbaden		
⑯ Benannte Vertragsstaaten: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE		
⑰ Verbesserter, mit Alumina beschichteter Sintercarbidgekörper		

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 21 063 T2

03.10.1

96 850 026.4 - 0 727 510
Seco Tools AB
Verbesserter, mit Aluminiumoxid beschichteter Sintercarbidgekörper
Hintergrund der Erfindung

5 Aluminiumoxidbeschichtungen, die auf Hartmetallen allgemein mit einer Zwischenbeschichtung einer oder mehrerer TiC-, Ti(C,N)-, TiN-Verbindungen oder eines mit gamma-Phase angereicherten Substrates abgeschieden sind, sind bekannt. Beispielsweise Hale (US-Reissue-Patent Nr. 32 110) und Lindström et al. (US-Reissue-Patent Nr.31 526) beschreiben solchermaßen hergestellte Produkte, die sich beachtlichen gewerblichen Erfolges in ihrer Verwendung als Einsätze zum Metallschneiden erfreuten.

10 In meinen früheren US-Patentschriften Nr. 5 137 774 und 5 162 147, deren Inhalt hier unter Bezugnahme einbezogen wird, sind spezielle Beschichtungen von α -Phasen-Aluminiumoxid und/oder α - und α -Phasen-Aluminiumoxid einschließlich mehrschichtiger Überzüge beschrieben. Obwohl solche Produkte wesentliche Verbesserungen gegenüber Hartmetalleinsätzen mit einer einzigen Beschichtung von α - und/oder α -Aluminiumoxid bieten, besteht doch ein weiterer Bedarf zur Optimierung solcher Produkte.

15 Es ist auch bekannt, daß eine α -Aluminiumoxidbeschichtung in der Hitze behandelt werden kann, um die α -Form in die β -Form umzuwandeln. Eine solche Hitzebehandlung wird in der US-Patentschrift Nr. 5 071 696 beschrieben, auf die hier Bezug genommen wird, und erzeugt eine feinkörnige Struktur des α -Aluminiumoxids. Die Hitzebehandlung kann jedoch zur Schrumpfung führen, welche zu Rissen in dem Überzug und gegebenenfalls zu Verlust durch Abplatzen eines Teils oder der Gesamtheit der Überzugsschicht führen kann.

20 Es besteht somit ein Bedarf an weiteren Verbesserungen bei der Herstellung von mit Aluminiumoxid beschichteten Hartmetallkörpern.

25 In der EP-Veröffentlichung Nr. 0 603 144 A1 ist ein mit Aluminiumoxid beschichteter Hartmetallkörper beschrieben, bei welchem die Aluminiumoxidbeschichtungsfläche durch Sandstrahlen geglättet ist.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

Fig. 1A ist eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme (SEM) (10 000fach) der Oberfläche eines Hartmetallkörpers, der mit einer α -Aluminiumoxidschicht überzogen ist.

30 Fig. 1B ist ein SEM (10 000fach) des Körpers von Fig. 1A, nachdem er naß sandgestrahlt wurde.

Fig. 1C ist ein SEM (10 000fach) des Körpers von Fig. 1A, nachdem er 100 min bei 1050 °C in der Hitze behandelt wurde.

35 Fig. 1D ist ein SEM (10 000fach) des Körpers von Fig. 1A, nachdem er naß sandgestrahlt und dann 100 min bei 1050 °C in der Hitze behandelt wurde.

Fig. 1E ist ein SEM des Körpers von Fig. 1D in 20 000facher Vergrößerung

Fig. 1F ist ein SEM des Körpers von Fig. 1D bei 31 000facher Vergrößerung.

Fig. 2 ist eine Mikrophotographie (500fach) eines mit κ -Aluminiumoxid beschichteten Hartmetalleinsatzkopfes, der ohne nasses Sandstrahlen vor der Hitzebehandlung 100 min bei 1050 °C in der Hitze behandelt wurde.

Fig. 3 ist eine graphische Darstellung der Abplatzbeständigkeit für Metallschneideinsätze von Körpern, die mit verschiedenen Kombinationen von Beschichtung, Hitzebehandlung und nassem Sandstrahlen hergestellt wurden.

Ziele und Zusammenfassung der Erfindung

Es ist ein Ziel dieser Erfindung, die Probleme des Standes der Technik zu vermeiden oder zu lindern.

Es ist ein weiteres Ziel dieser Erfindung, einen mehrschichtigen, mit Aluminiumoxid beschichteten Hartmetalleinsatz mit signifikanten Arbeitsvorteilen zu bekommen.

Gemäß der Erfindung, wie sie in Anspruch 1 beansprucht ist, bekommt man ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen, mit Aluminiumoxid beschichteten Hartmetalleinsatzes, indem man eine κ -Aluminiumoxidbeschichtung auf einem Hartmetallsubstrat abscheidet, die Oberfläche der Aluminiumoxidbeschichtung naß sandstrahlt und die naßsandgestrahlte κ -Aluminiumoxidoberfläche bei einer Temperatur von 900 bis 1100 °C während 0,3 bis 10 h in der Hitze behandelt, um das naß sandgestrahlte κ -Aluminiumoxid in α -Aluminiumoxid umzuwandeln.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung

Gemäß der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat ein Hartmetallsubstrat eine dünne κ -Aluminiumoxidbeschichtung, die darauf gemäß bekannten Methoden gebildet wurde, wie sie in meinen oben erwähnten früheren Patentschriften beschrieben sind. Der beschichtete Körper wird dann naß sandgestrahlt und dann einer Hitzebehandlung unterzogen, um gemäß Anspruch 1 das κ -Aluminiumoxid in α -Aluminiumoxid umzuwandeln. Die Hitzebehandlung kann bei einer Temperatur von 900 bis 1100 °C während 0,3 bis 10 h in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden, wie dem Fachmann bekannt ist.

Danach kann wenigstens eine andere Aluminiumoxidschicht (entweder κ - oder α -Aluminiumoxid) auf der resultierenden Aluminiumoxidschicht aufgebracht werden. Wenn weitere κ -Aluminiumoxidschichten abgeschieden werden, können sie ebenfalls naß sandgestrahlt und gegebenenfalls in der Hitze behandelt werden, um die κ -Form in α -Aluminiumoxid umzuwandeln.

Das Substrat der vorliegenden Erfindung ist ein Hartmetall oder Sintercarbidgebiet, wie in der Technik bekannt ist, und welches einen größeren Teil des Metalcarbids, wie Wolframcarbidgebiet, gegebenenfalls mit kleineren Zusätzen von beispielsweise TiC, NbC, HfC, VC oder dergleichen mit einem Eisengruppenmetallbindemittel, vorzugsweise Kobalt, umfaßt. Oftmals wird vor der Abscheidung der Aluminiumoxidbeschichtung das Hartmetall zunächst mit einer dünnen Zwi-

schenschicht eines verschleißbeständigen Carbids, Nitrids, Carbonitrids, Carboxids, Carboxynitrids und/oder Borids eines oder mehrerer der Elemente Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Si und/oder B mit einer Dicke von etwa 1 bis 5 μm , vorzugsweise etwa 3 μm beschichtet. TiC, TiN und/oder Ti(C,N) sind bevorzugt.

Die danach aufgetragene Aluminiumoxidschicht kann bis zu etwa 1,5 μm , vorzugsweise etwa 0,5 bis 1 μm dick sein. Die Aluminiumoxidschicht(en), die letztlich darüber aufgebracht wird (werden), besitzt (besitzen) auch die gleiche Dicke, wobei die Gesamtdicke bis zu etwa 1,5 μm beträgt.

Es wurde gefunden, daß, wenn κ -Aluminiumoxid abgeschieden werden soll, die darunter liegende Aluminiumoxidschicht (ob nun α oder κ) eine dünne Modifikationsschicht enthalten sollte, um die Keimbildung von κ -Aluminiumoxid als die nächste Beschichtung zu gewährleisten.

Eine Modifikationsschicht ist nicht erforderlich (und für die Haftung allgemein schädlich) zwischen der dünnen Zwischenschicht [z. B. TiC, TiN und/oder Ti(C,N)] und der ersten κ -Aluminiumoxidschicht. Die Modifizierschicht ist eine dünne (0,05 bis 0,5 μm , vorzugsweise etwa 0,05 bis 0,1 μm) auf der Oberfläche oxidierte Schicht, wie beispielsweise aus $(\text{Al}_x\text{Ti}_y)(\text{O}_w\text{C}_z)$, die durch CVD abgeschieden wurde, worin y und x 2 bis 4 und z und w von 0,6 bis 0,8 sind.

Die Modifizierschicht kann auch Stickstoff enthalten, z. B. $(\text{Al}_x\text{Ti}_y)(\text{O}_w\text{C}_z\text{N}_u)$, worin x und y 2 bis 4 sind und w und z und u im Bereich von 0,6 bis 0,8 liegen. Außerdem kann die Schicht eine homogene Chemie haben oder vorzugsweise einen Stickstoffgradienten besitzen, der sich über ihre Dicke verändert, wobei der maximale Stickstoffgehalt in der Mitte der Modifizierschicht liegt.

Nasses Sandstrahlen wird durchgeführt, wie dem Fachmann bekannt ist, indem man beispielsweise Aluminiumoxidteilchen relativ kleiner Teilchengröße ausreichend lange verwendet, um die Oberfläche des Aluminiumoxidüberzuges unter Aufbringung mit Druck zu glätten. Spezielle Parameter können vom Fachmann durch Prüfung der Oberfläche nach spezieller Behandlung bestimmt werden.

Die Hitzebehandlung zur Umwandlung der κ -Form in die α -Form ist auch bekannt (siehe US-Patentschrift Nr. 5 071 696) und kann bei einer Temperatur von 900 bis 1100 °C während 0,3 bis 10 h, vorzugsweise 1 bis 4 h, vorzugsweise in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Es wurde überraschenderweise gefunden, daß die Abplatzbeständigkeit eines mehrschichtigen Hartmetallkörpers, der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wurde, erheblich besser als jene eines mit κ -Aluminiumoxid beschichteten Hartmetallkörpers wie auch jene nach einer Hitzebehandlung, um die κ -Form in die α -Form umzuwandeln, und jene Körperoberfläche, die nach der Hitzebehandlung sandgestrahlt wurde (siehe Fig. 3) ist. Die Schneidleistung wird auch verbessert.

Die Kantenzähigkeit von beschichteten Körpern, die nach der vorliegenden Erfindung hergestellt wurden, ist wesentlich besser als jene von Hartmetallkörpern, die mit einer direkt abgeschiedenen α -Aluminiumoxidbeschichtung hergestellt wurden.

Die beschichteten Einsätze nach der vorliegenden Erfindung zeigen eine feinere Korngröße (in der Nähe von Nanokristallinität) als ein direkt abgeschiedener α -Aluminiumoxidüberzug. Auch haben sie eine bevorzugte Wachstumsorientierung gemäß Röntgenstrahlenbeugungsanalyse von 300 (dickes Oxid) und 100 (dünnes Oxid), eine hohe Querbruchfestigkeit und ein feines Rißnetz in der Beschichtung.

Das Beschichten mit den Aluminiumoxidschichten kann fortgesetzt werden, bis eine erwünschte Zahl von Überzugsschichten gebildet ist. Wesentliche Verbesserungen können mit sechs bis acht Aluminiumoxidschichten erhalten werden.

Oben auf der äußersten Aluminiumoxidschicht kann gegebenenfalls eine TiN-Schicht für dekorative Zwecke aufgebracht werden. Diese TiN-Schicht kann eine Dicke von 0,5 bis 2 μm , vorzugsweise etwa 1 μm haben.

Die Morphologie beschichteter Hartmetalleinsätze kann man in den Fig. 1A bis 1F sehen. Fig. 1A zeigt einen Hartmetallkörper mit einer κ -Aluminiumoxidbeschichtung im Zustand wie beschichtet. Fig. 1B zeigt jenen beschichteten Körper, nachdem er mit Al_2O_3 -Teilchen von 150 Maschen in Wasser bei 2 bis 6 bar aufgebracht und gestrahlt wurde.

Fig. 1C ist ein SEM eines mit einer κ -Aluminiumoxidschicht (etwa 1 μm dick) beschichteten und dann hitzebehandelten Hartmetallkörpers, um den Überzug in die α -Form zu überführen (1050 °C während 100 min), ohne Zwischenoberflächenstrahlung. Fig. 1D ist ein SEM eines ähnlichen Körpers, der wie der Körper von Fig. 1B sandgestrahlt und dann 100 min bei 1050 °C in der Hitze behandelt wurde. Man bemerke in Fig. 1D die großen Risse wie in Fig. 1C und die viel feinere Korngröße in Fig. 1D.

Die Fig. 1E und 1F zeigen die Oberflächenmorphologie des Körpers von Fig. 1D bei größerer Vergrößerung (20 000fach bzw. 31 000fach). Wiederum ist die feinkörnige und feinsige Oberfläche ersichtlich.

Fig. 2 zeigt bei 500facher Vergrößerung die Oberfläche eines Hartmetallkörpers mit einem κ -Aluminiumoxid, das ohne Zwischenoberflächenstrahlung gebildet wurde. Die Umformung $\kappa \rightarrow \alpha$ ist ungleichmäßig und beginnt von den Hitzereisen. Die Umformung $\kappa \rightarrow \alpha$ ist nicht vollständig. In einem ähnlichen Körper, der, wie oben beschrieben, vor der Hitzebehandlung naß sandgestrahlt wurde, war die Umformung $\kappa \rightarrow \alpha$ vollständig nach der gleichen Zeit (100 min) und gleichmäßiger und ergab eine feinere Korngröße.

Das Vorhandensein der feinen Risse in der Beschichtung nach der vorliegenden Erfindung kann das Ergebnis einer Spannungsentlastung oder der Absorption größerer Risse sein. Ungeachtet dessen möchte ich mich nicht an eine spezielle Theorie binden. Die vorliegende

Erfindung führt jedenfalls zu einer höheren Querbruchfestigkeit im Vergleich mit dem Körper mit der ursprünglichen κ -Aluminiumoxidbeschichtung.

Die Erfindung wird zusätzlich in Verbindung mit den folgenden Beispielen erläutert, welche als Erläuterung der vorliegenden Erfindung angesehen werden sollen. Es sei jedoch verstanden, daß die Erfindung nicht auf die speziellen Einzelheiten der Beispiele beschränkt ist.

Beispiel

Handelsübliche Hartmetalleinsätze einer Zusammensetzung von 85,5 % WC, 6 % TaC, 2,5 % TiC und 5,5 % Co werden unter den folgenden Beschichtungsbedingungen beschichtet.

Stufe 1, Ti-Beschichtung

Gasgemisch	Rest	Dauer	Temperatur	Druck
TiCl_4 : 3,5 % CH_4 : 5,5 %	H_2	200 min	1020 °C	50 mbar

Stufe 2, Aluminiumoxidbeschichtung

Gasgemisch	Rest	Dauer	Temperatur	Druck
AlCl_3 : 2,1 % CO_2 : 3,7 % H_2S : 0,02 %	H_2	90 min	1000 °C	50 mbar

Resultat κ -Aluminiumoxidüberzug mit einer Dicke von 1 μm

Stufe 3, Sandstrahlen

Die mit κ -Aluminiumoxid beschichteten Einsätze der Stufe 2 werden auf der Oberfläche sandgestrahlt mit einer Wässersuspension von Al_2O_3 -Teilchen von 150 Maschen.

Stufe 4, Hitzebehandlung

Die sandgestrahlten Einsätze der Stufe 3 werden während 100 min bei 1050 °C unter einer Argonatmosphäre hitzebehandelt.

Diese Einsätze werden in Schneidversuchen mit Stahl SS 0130 mit einer Schneidgeschwindigkeit von 200 m/min mit ähnlichen Einsätzen im Zustand wie beschichtet mit einem κ -Aluminiumoxidüberzug, Stufen 1 und 2, mit Einsätzen, die mit einem hitzebehandelten κ -Aluminiumoxidüberzug hergestellt wurden (Stufen 1, 2 und 4) sowie Einsätzen, die mit Oberflächenstrahlung nach der Hitzebehandlung (Stufen 1, 2, 4 und dann 3) verglichen.

Nach 1, 3 und 6 min werden die Einsätze hinsichtlich des Prozentsatzes der abgeplatzten Fläche auf der Oberfläche der Beschichtung geprüft. Die Ergebnisse sind graphisch in Fig. 3 wiedergegeben. Es ist ersichtlich, daß keine abgeplatzten Flächen auf den Einsätzen nach der vorliegenden Erfindung vorlagen, während jene Vergleichseinsätze zunehmend größere Mengen abgeplatzten Bereichs zeigten. Diese letzteren Einsätze sind somit zunehmend weniger brauchbar als Metallschneideinsätze.

1. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen gesinterten Hartmetallkörpers mit einem Substrat aus wenigstens einem Metallecarbide und einem Bindemittel unter Abscheidung einer dünnen auf der Oberfläche oxidierten Modifikationsschicht auf dem Körper, wenn die Oberfläche eine Aluminiumoxidschicht umfaßt, und Abscheidung von κ -Aluminiumoxid auf dieser Schicht, nassem Sandstrahlen auf der gesamten Oberfläche der Aluminiumoxidbeschichtung und Hitzebehandlung der naß sandgestrahlten Aluminiumoxidoberfläche bei einer Temperatur von 900 bis 1100 °C während 0,3 bis 10 h, um das naß sandgestrahlte κ -Aluminiumoxid in α -Aluminiumoxid umzuwandeln.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Modifikationsschicht eine Schicht von $(Al_xTi_y)(O_wC_zN_u)$ ist, worin y und x 2 bis 4 und z und w 0,6 bis 0,8 bedeuten.
3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Modifikationsschicht auch Stickstoff enthält, wie beispielsweise $(Al_xTi_y)(O_wC_zN_u)$, worin x und y 2 bis 4 sind und w und z und u 0,6 bis 0,8 bedeuten.
4. Verfahren nach Anspruch 1 unter Abscheidung einer anderen Aluminiumoxidschicht auf der hitzebehandelten Aluminiumoxidschicht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, bei dem die andere Aluminiumoxidschicht κ -Aluminiumoxid oder eine andere dünne auf der Oberfläche oxidierte Modifikationsschicht umfaßt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem die κ -Aluminiumoxidschicht naß sandgestrahlt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die naß sandgestrahlte Schicht anschließend hitzebehandelt wird, um das κ -Aluminiumoxid in α -Aluminiumoxid umzuwandeln.
8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem fünf bis sieben andere Aluminiumoxidschichten auf der hitzebehandelten Aluminiumoxidschicht abgeschieden werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Hitzebehandlung während 1 bis 4 h durchgeführt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem das nasse Sandstrahlen die Aufbringung einer Wassersuspension von Al_2O_3 -Teilchen bei einem Druck von etwa 2 bis 6 bar auf der beschichteten Oberfläche umfaßt.
11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem eine äußerste Schicht von Titanitrid mit einer Dicke von 0,5 bis 2 μm oben auf dem mehrschichtigen Körper abgeschieden wird.



2/5

Figure 1 shows a vertical sequence of seven diagrams illustrating the steps of a bubble sort algorithm. Each diagram shows a set of numbers in a row, with arrows indicating comparisons and swaps. The numbers are 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. The diagrams show the progression from the initial unsorted state to the final sorted state (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7).

3/5



Fig. 1C



Fig. 1E



Fig. 1D



Fig. 1F

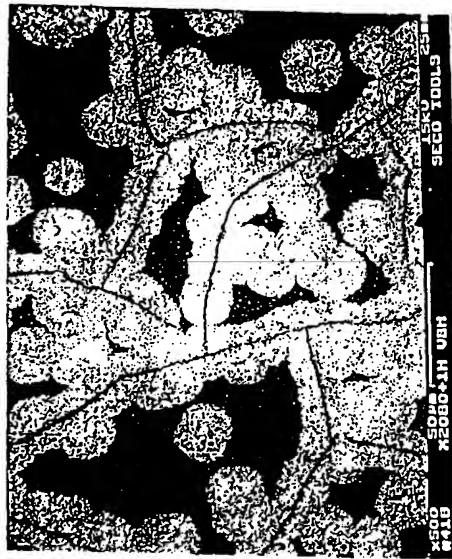


Fig. 2

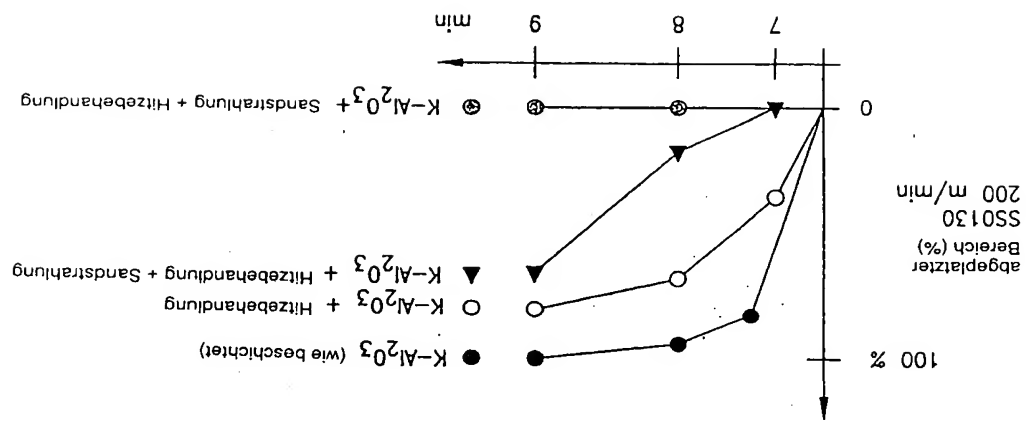


Fig. 3